Über Isomerieverhältnisse im Pulegen

und über eine

Synthese der Glukoferulasäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Von

Leopold Kirberger

aus Vienenburg a. Harz

Tag der Promotion: 23. Juli 1917

BERLIN

Druck von Gebrüder Unger

1917.

Referenten:

Professor Dr. E. Fischer,
Professor Dr. Gabriel.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Der erste Teil vorliegender Arbeit wurde im Universitätslaboratorium zu Göttingen vom Sommer 1913 bis Herbst 1914 auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach, der zweite Teil unter Leitung von Exzellenz E. Fischer im Universitätslaboratorium Berlin in der Zeit von Herbst 1916 bis Sommer 1917 ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Geheimrat Wallach und Exzellenz E. Fischer für die mannigfache wissenschaftliche Anregung und liebenswürdige Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Übersicht.

Seite

Einleitung 7

1. Beweis der angenommenen Formeln für Pulegen 9
2. Aufbau eines Pulegens aus dem Methyl-1-cyklopentanon-3 . 10
3. Aufbau des Kohlenwasserstoffs C_9H_{16} über das β-Isopropyl-cyklopentanon 11
4. Aufbau der Pulegene aus Fencholsäure. 13
5. Darstellung einiger neuer Verbindungen aus Dihydrokampher-phoron. Homologes Pulegen. 20
6. Synthese der Glukoferulasäure 27

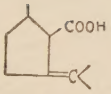
Lebenslauf. 35

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546509_0151

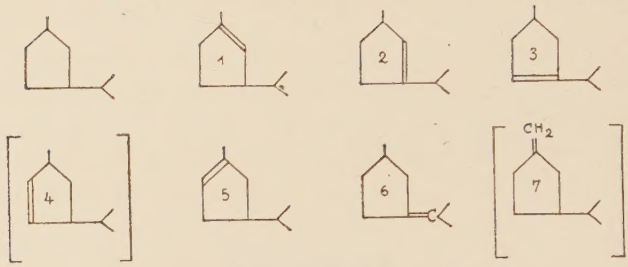
Einleitung.

Die Pulegensäure



liefert bei der trockenen Destillation Pulegen, C_9H_{16}, für das die Formel

festgestellt ist (Beweis S. 9 u. 10); es findet also eine Bindungsverschiebung beim Übergang der Säure in den Kohlenwasserstoff statt, wie solche nicht ungewöhnlich ist (s. Wallach, Terpene II. Aufl. S. 18). Solche Isomerisationen pflegen aber nicht quantitativ zu verlaufen, und es ist wahrscheinlich, daß dem Pulegen aus Pulegensäure Isomere beigemengt sind (Beweis s. S. 9 u. 10). Man kann nun Isomere 1,3, Methylisopropylcyklopentene, d. s. Pulegene ableiten, die sich je nach Lage der Doppelbindung verschieden verhalten müssen, namentlich in bezug auf Additionsfähigkeit zu Nitrosochlorid:



Soweit letzteres vorhanden ist, kann man dann aus dem Additionsprodukt eventuell zu ungesättigten Ketoximen (bzw. Ketonen) gelangen, wie bekanntlich das Pulegennitrosochlorid leicht in Pulegenonoxim übergeht.

Mir war nun die Aufgabe gestellt, womöglich verschiedene 1,3, Methylisopropylcyclopentene herzustellen und diese in ihren Eigenschaften mit dem Pulegen aus Pulegensäure genau zu vergleichen, wobei auch die Gewinnung von Homologen eventuell mit ins Auge zu fassen war, die in bezug auf Lage der Äthylenbindung einem Kohlenwasserstoff des obigen Schemas unterzuordnen wären. Zu meinem größten Bedauern konnte diese im Herbst 1913 begonnene Arbeit wegen Ausbruch des Krieges, der mich als Kriegsfreiwilligen zu den Fahnen rief, nicht durchgeführt werden.

Nachstehend sollen meine bisherigen Versuchsergebnisse, so wenig sie auch noch das gestellte Programm ausfüllen, aufgestellt werden. Genau festgelegt wurden während der Arbeit die Eigenschaften des Bihydrocampherphorons und von diesem einige noch unbekannte Derivate hergestellt.

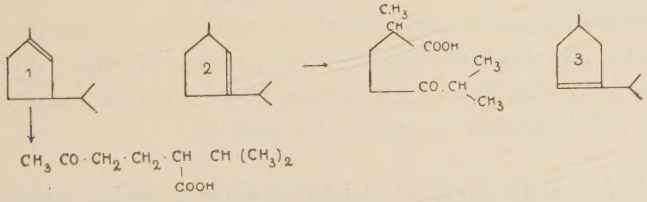
1. Beweis der angenommenen Formeln für Pulegen.

Das Pulegen ist, wie schon bereits erwähnt, von Wallach durch Kohlensäureabspaltung aus Pulegensäure in der Hitze erhalten worden[1]).

Im ersten Moment hat es den Anschein, daß dem aus der Pulegensäure entstandenen Kohlenwasserstoff nur die Konstitution 6 zukommen könnte.

Jedoch ließ sich diese Formel mit dem Verhalten des Kohlenwasserstoffs durchaus nicht in Übereinstimmung bringen. Scheinbar erleidet durch die bei höherer Temperatur sich vollziehende Kohlensäureabgabe die Äthylenbindung eine Verschiebung in den Kern.

Bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs ist vornehmlich eine Ketosäure $C_9H_{16}O_3$ erhalten, woraus für den Kohlenwasserstoff die Konstitution 2 folgen würde. Auch die Bildung des Pulegenons und des Dihydropulegenons ist mit dieser Konstitution in Einklang zu bringen:

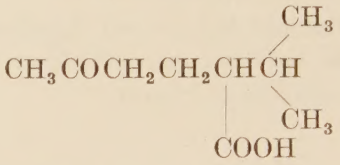


Da aber das erhaltene Nitrosochlorid des Kohlenwasserstoffs nicht einheitlich ist, neben wenig festem sehr viel öliges Produkt entstand, so ist sicher noch ein Iso-

1) Annalen 327, 131.

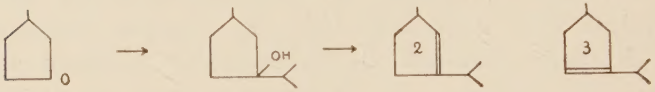
meres in dem bei der Destillation der Pulegensäure erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisch zugegen.

Aus der rohen Ketosäure ist in ganz geringer Menge eine Säure von der Konstitution



isoliert, die das Vorhandensein des Kohlenwasserstoffs 1 wahrscheinlich machte.

2. Aufbau eines Pulegens aus dem Methyl-1-cyklopentanon 3 durch das Methyl-1-isopropyl-3-cyklopentanol-3 hindurch.



Aus Methyl-1-cyklopentanon-3 könnte Kohlenwasserstoff 2 und 3 entstehen.

Der über den höheren homologen Alkohol $C_9H_{18}O$ erhaltene Kohlenwasserstoff schien absolut nicht einheitlich zu sein, wie aus dem Siedepunkt und den Nitrosochloriden, die mit Wasserdampf als blaues Öl destillierbar und nicht fest zu bekommen waren, ersichtlich ist.

Alkohol $C_9H_{18}O$ Methyl-1-isoprophyl-3-cyklopentanol-3.

10 g Methyl-1-cyklopentanon-3 wurden über geschmolzener Pottasche getrocknet und mit einer entsprechenden Menge Isopropyljodid (= 17 g) grignardiert. Das Keton wurde in trockenem Äther gelöst, 2,5 g Ma-

gnesiumspäne hinzugefügt und das Isopropyljodid allmählich aus einem Scheidetrichter unter guter Kühlung zu dem Reaktionsgemisch hinzugegeben. Nach vollendeter Reaktion wurde der Alkohol mit Wasserdampf überdestilliert, im Scheidetrichter abgehoben, nach Beseitigung des Äthers mit geschmolzener Pottasche getrocknet und rektifiziert. Wenig Vorlauf ging zwischen 140 bis 160° über, die Hauptmenge zwischen 160 bis 170° und ein geringer Nachlauf bei 170 bis 240°.

Ausbeute: 5 g.

Wasserabspaltung aus dem Alkohol $C_9H_{18}O$.

Der Alkohol wurde eine Stunde am Rückflußkühler mit verdünnter Schwefelkohlensäure gekocht, das Öl hierauf mit Wasserdampf destilliert, abgehoben, über metallischem Natrium getrocknet und ebenso destilliert. Die Fraktion zwischen 155 bis 160° wurde weiter verarbeitet.

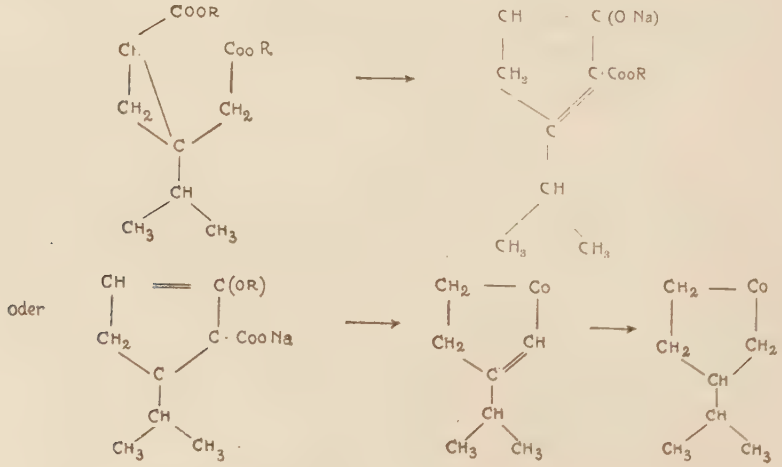
Nitrochlorid $C_9H_{16}NOCl$.

3 g Kohlenwasserstoff wurden in 3 ccm Eisessig gelöst und dazu unter Kühlung in einer Kältemischung 3 ccm frisch dargestellten Äthylnitrits gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde, um den Eisessig abzustumpfen, mit Wasser versetzt, wobei ein grünes Öl ausfiel, das sich mit Wasserdampf leicht destillieren ließ. Ein festes Nitrochlorid wurde nicht erhalten, wie man solches aus Pulegen aus Pulegensäure gewinnen kann.

3. Aufbau des Kohlenwasserstoffs C_9H_{16} über das β-Isopropylcyklopentanon.

Aus dem β-Isopropylcyklopentanon hätte man Kohlenwasserstoff 1 oder 5 erhalten müssen:

Leider konnte, da inzwischen der Krieg ausbrach, die Arbeit an dieser Stelle nur bis zu dem Alkohol $C_9H_{18}O$, der fest wurde und in weißen Nädelchen kristallisierte, geführt werden. Das früher schwer zugängliche 1—3-Isopropylcyklopentanon kann jetzt verhältnismäßig leicht nach einer von Wallach und Wörlitzer ausgearbeiteten Methode aus Thujaketosäure durch das daraus erhältliche Tanacetophoron gewonnen werden. Folgende Schemen veranschaulichen den einzuschlagenden Weg:



Das gesättigte Keton, das β-Isopropylcyklopentanon, wurde aus dem ungesättigten durch Reduktion mittels kolloidaler Palladiumlösung in der Wasserstoffatmosphäre erhalten. Vorher hatte man das Tanacetophoron einer Reinigung über das Semikarbazon unterzogen. Das gesättigte Keton wurde dann ebenfalls über das Semi-

karbazon gereinigt und siedete bei 14 mm Druck konstant bei 72 bis 73 °.

Ausbeute: Fast quantitativ.

Grignardierung des β-Isoprophylcyklopentanons $C_9H_{16}O$ mit Methyljodid.

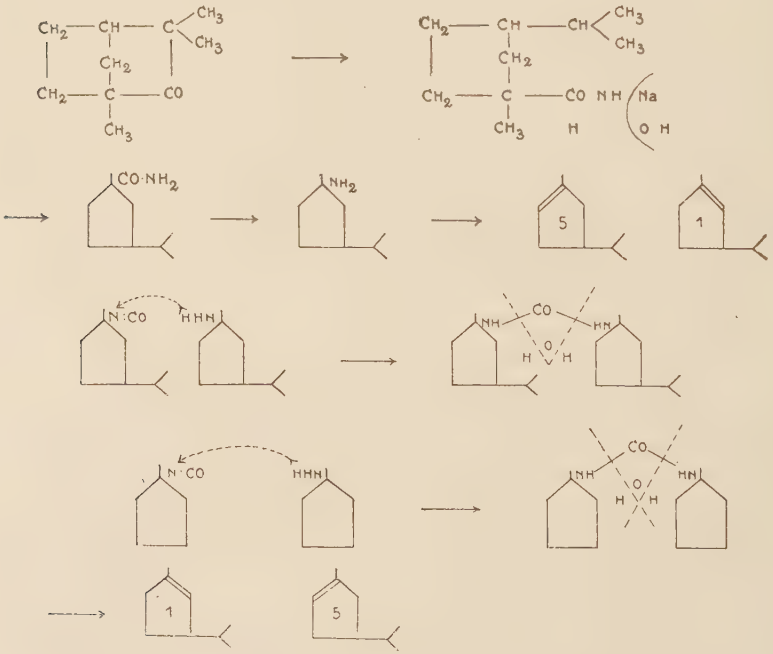
15 g β-Isopropylcyklopentanon wurden mit der berechneten Menge Jodmethyl und Magnesiumspäne in ätherischer Lösung unter jeglichem Ausschluß von Feuchtigkeit grignardiert. Nach vollendeter Reaktion wurde mit Wasserdampf destilliert, die ätherische Lösung des Alkohols im Scheidetrichter abgehoben und der Äther verdampft. Nach längerem Schütteln wurde der Alkohol fest und kristallisierte in langen weißen Nädelchen. Die Wasserabspaltung aus diesem Alkohol ist noch nicht durchgeführt, da zunächst festzustellen war, ob der synthetische Alkohol nicht identisch ist mit Fenchelylalkohol (Annalen 379, $_{204}$; Annalen 388, $_{61}$), der bequemer zu gewinnen ist.

4. Aufbau der Pulegene aus Fencholsäure.

Die aus der Fencholsäure bereits abgeleiteten Pulegene (s. W a l l a c h , Terpene II S. 546) sollten noch einmal zum Vergleich herangezogen werden. Zu dem Zwecke wurden nachstehende Versuche angesetzt, die zeigen, daß jedenfalls der Hauptmenge des Pulegens aus Fencholsäure Formel I zuzuschreiben ist.

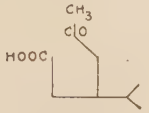
Über das Fencholsäureamid kann man zu Kohlenwasserstoff 1 oder 5 gelangen. Eine semicyklische Bindung (Kohlenwasserstoff 7) kam nicht in Frage, da die Molekularrefraktion des Kohlenwasserstoffs keinen entsprechend hohen Wert ergeben hat[1]).

Dieser Kohlenwasserstoff ist identisch mit dem, welcher bei der trockenen Destillation fencholsaurer Salze als Gemengteil auftritt und mit dem von Bouveault und Levallois durch Zersetzung des Harnstoffes $(C_9H_{17}NH)_2CO$ beim Erhitzen mit 50%iger Schwefelsäure dargestellten, der hier an der Hand seines Nitrosochlorids und der über dasselbe gewonnenen gesättigten und ungesättigten Ketone näher identifiziert werden sollte.

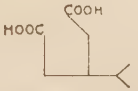


1) Siehe auch Wallach: Terpene u. Kampher S. 166 (Aufl. II).

Bouveault und Levallois haben bei der Oxydation ihres aus dem Harnstoff dargestellten Kohlenwasserstoffs nur β-Isopropylglutarsäure erhalten, was auf alleiniges Vorhandensein von Kohlenwasserstoff 5 schließen ließe:



β-Isopropyl-
γ-acetylbuttersäure



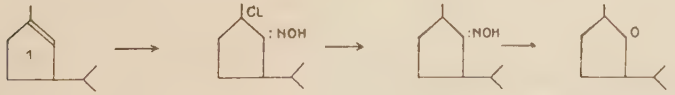
β-Isopropyl-
glutarsäure

Da das Nitrosochlorid nicht einheitlich ist, mußte entschieden werden, ob Strukturisomerie oder Stereoisomerie vorliegt.

Aus 1 würde man das Dihydrokampferphoron erhalten müssen, aus 5 ein dem Dihydrokampferphoron isomeres Keton.

Wie aus dem experimentellen Teil ersichtlich, ist bei der katalytischen Reduktion des aus dem festen Nitrosochlorid gewonnenen ungesättigten Ketons $C_9H_{14}O$ Dihydrokampferphoron erhalten, das auch aus Kamphersäure dargestellt wurde.

Immerhin können nun die öligen Anteile des Nitrosochlorids noch solche Struktur besitzen, die bei der Überführung über das ungesättigte Keton zum gesättigten ein dem Dihydrokampferphoron Isomeres liefern würden.



Dihydrokampher-
phoron

Isomeres Dihydrokampherphoron

Fencholsäureamid nach Angaben von Wallach und Ritter.

200 g trockenes Fenchol und 52,8 g trockenes Natriumamid werden mit 600 g über Natrium getrocknetem Benzol im Rundkolben auf dem Wasserbade am Rückflußkühler so lange erhitzt, bis die ganze Masse nach dem Erkalten fest wird, wozu 2—3 Tage erforderlich sind. Hierauf setzt man zu der festen Masse vorsichtig Wasser, um das überschüssige Natriumamid zu zerstören, und zerlegt durch Zusatz von mehr Wasser das gebildete Natriumsalz des Fencholsäureamids, welches in Benzol löslich ist. Das Benzol wird mit Wasserdampf abgeblasen und der Kolbeninhalt durch Auflösen in Methylalkohol und Filtrieren von den anorganischen Verunreinigungen befreit und durch Umkristallisieren mit Methylalkohol gereinigt.

$(C_9H_{17}NH)_2CO$ aus Fencholsäureamid.

100 g Fencholsäureamid wurden in 100 g Brom gelöst und dazu ein Überschuß von Alkali gegeben, ungefähr 60 g Stangenkali in 200 ccm Wasser. Das Ganze wurde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler etwa eine halbe Stunde erhitzt, worauf sich nach dem Erkalten in großen Klumpen der Harnstoff abscheidet. Derselbe schmilzt bei 168—169 °.

Bouveault und Levallois haben bei Anwendung dieser Hoffmann schen Reaktion nur diesen Harnstoff erhalten. Es entsteht aber gleichzeitig auch Isocyanat. Letzteres erhält man nur in geringer Menge, wenn man den angeführten Überschuß von Alkali nimmt.

Löst man dahingegen fein gepulvertes Fencholsäureamid in einem Mol. Brom und bringt dazu unter beständigem Kühlen und Schütteln zwei Mol. Kalilauge, soviel, daß die Farbe des Broms eben verschwindet, dann erhält man vornehmlich Isocyanat, das sofort mit Wasserdampf abgeblasen und mit geschmolzener Pottasche getrocknet wird.

Dasselbe ist schwach gelb gefärbt und siedet bei 201 ° unter gewöhnlichem Druck; sein Geruch ist nicht unangenehm.

Kohlenwasserstoff C_9H_{16} aus dem Harnstoff.

Den Kohlenwasserstoff erhält man aus dem erwähnten Harnstoff ganz bequem durch Erhitzen mit 50%iger Schwefelsäure. Der entstandene Kohlenwasserstoff wird mit Wasserdampf abgeblasen, im Scheidetrichter abgehoben, über Natrium getrocknet und über Natrium destilliert.

Bei der Destillation ging der größte Teil konstant bei 143 ° über, während ein geringerer Teil höher, etwa um 200 ° siedete. Der Geruch des hochsiedenden Produktes war ein ganz anderer als der des Anteils der Fraktion von 143 °.

Nitrosochlorid aus dem Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 143 °.

Zu 10 g Kohlenwasserstoff (= 12,5 ccm) werden 10 ccm frisch dargestelltes Äthylnitrat gegeben, dazu 20 ccm Eisessig und 20—40 ccm Methylalkohol. Zu dieser Lösung wurde jetzt unter guter Kühlung (Temperatur unter —12 ° halten) ein Gemisch von 8 ccm Eisessig und 8 ccm konzentrierter Salzsäure unter beständigem Umrühren des Reaktionsgemisches hinzutropfen gelassen. Hierbei entsteht allmählich ein breiiger Niederschlag, der abfiltriert und mit Methylalkohol gut ausgewaschen wurde. Dieses feste Nitrosochlorid wurde dann auf einem Tonteller gut abgepreßt und sofort weiter verarbeitet. Beim Absaugen des Niederschlags ging ein grünes Öl mit ins Filtrat, das flüssige Nitrosochlorid. Aus diesem schied sich mit der Zeit immer wieder festes Nitrosochlorid ab, und es ist wohl nicht ausgeschlossen, daß man bei guter Kühlung schließlich alles fest bekommen wird.

Oxim $C_9H_{15}NO$ und ungesättigtes Keton $C_9H_{14}O$.

5 g festes Nitrosochlorid wurden mit entwässertem Natriumacacetat (etwa 5 g) in 20 ccm Eisessiglösung erst auf dem Wasserbade und dann noch kurze Zeit auf freier Flamme erhitzt. Das entstandene Oxim, welches nicht erstarrte, wurde durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure hydrolysiert und das entstandene Keton

mit Wasserdampf abgeblasen. Hierauf wurde dasselbe über das Semikarbazon, das in der üblichen Weise dargestellt wurde, gereinigt. Das Semikarbazon bildete sich sehr langsam und nur durch kräftiges Schütteln; es wurde daher erst am nächsten Tage mit verdünnter Schwefelsäure hydrolysiert. Der Siedepunkt des Ketons liegt bei 203 bis 204°.[1])

Gesättigtes Keton $C_9H_{16}O$.

10 g ungesättigtes Keton wurden in der sog. Ente mit Palladiumchlorür und Gummiarabikumlösung als Schutzkolloid nach Skita reduziert.

Zu 10 g Keton, das in wenig Methylalkohol gelöst war, wurden 10 ccm einer 1%igen Palladiumchlorürlösung und 10 ccm einer 1%igen Gummiarabikumlösung gegeben. Die Schüttelente wird dann mit gut gereinigtem Wasserstoff gefüllt und das Ganze in der Wasserstoffatmosphäre $1^1/_2$ Tag geschüttelt, bis kein Wasserstoff mehr absorbiert wird.

Das neugebildete Keton wurde mit Wasserdampf abgeblasen und mit einer 1%igen Permanganatlösung auf seine Sättigung geprüft. Entfärbung trat nicht ein; ein Zeichen, daß alles zu Dihydropulegnon reduziert war. Der Siedepunkt des letzteren lag zwischen 183 bis 185°.

Semikarbazon des gesättigten Ketons $C_9H_{16}O$.

10 g des gesättigten Ketons werden mit der berechneten Menge von Semikarbazidchlorhydrat und Natrium-

1) Annalen 369, 86.

acetat versetzt. Hierzu wird etwas Alkohol hinzugefügt und das Ganze kräftig geschüttelt. Schon nach wenigen Minuten schied sich das Semikarbazon ab, das aus Alkohol umkristallisiert und über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde. 0,1368 g gaben 0,3043 g CO_2 und 0,1185 g H_2O.

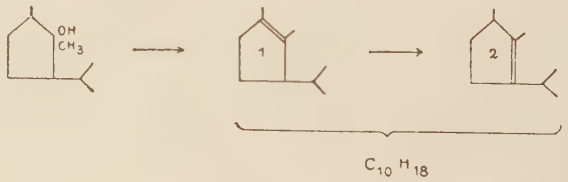
	Berechnet für	Gefunden
$C_9H_{16}NNHCONH_2$		
C	60,81 %	60,66 %
H	9,73 %	9,69 %

Der Siedepunkt des gesättigten Ketons stimmte mit dem des Dihydropulegenons 184° genau überein; ebenso zeigten die anderen physikalischen Konstanten mit denen des Dihydropulegnons gute Übereinstimmung.

5. Darstellung einiger neuer Verbindungen aus Dihydrokampferphoron Homologes Pulegen.

Vom Dihydrokampferphoron ausgehend, kommt man zu Kohlenwasserstoff 1 oder 2, bzw. zu höheren Homologen von 1 oder 2

Der Alkohol $C_{10}H_{20}O$ wurde nicht fest; aus dem durch Wasserabspaltung des Alkohols erhaltenen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ konnte kein festes Nitrosochlorid isoliert werden.



Kampferphoron und Dihydrokampferphoron aus kampfersaurem Kalk.

500 g kampfersaurer Kalk wurden bei 120° scharf getrocknet und aus einer Kupferblase, an die ein Glasrohr gesetzt war, destilliert. Bei der Destillation ging ein dunkelbraunes Öl über, und zum Schluß schieden sich schöne Kristalle in dem Glasrohr ab, bestehend aus Kampfersäureanhydrid. Das erhaltene Öl (191 g) wurde unter 14 mm Druck destilliert und die Fraktion von 70 bis 100° gesondert aufgefangen.

Die Ausbeute dieser Fraktion betrug 110 g. In ihr ist vornehmlich das Kampferphoron enthalten. Nach Kerp und Müller soll sich in dieser Fraktion noch ein Kohlenwasserstoff von der wahrscheinlichen Zusammensetzung C_9H_{12} befinden. Daher mußte nach vollendeter Reduktion des Rohöles das gesättigte Keton einer Reinigung über das Semikarbazon unterzogen werden, wodurch es in völlig reinem Zustande zu erhalten war.

Reduktion des Kampferphorons zum gesättigtem Keton $C_9H_{16}O$.

Zu 40 g rohem Kampherphoron, das in wenig Methylalkohol gelöst war, wurden 10 ccm einer 1%igen Palladiumlösung gegeben, das Ganze in eine Ente eingefüllt und mit reinem Wasserstoff reduziert.

Die Ente wurde so lange an der Maschine geschüttelt, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde, wozu zwei bis drei Tage erforderlich sind. Das neue Keton wurde mit Wasserdampf destilliert und mit einer 1%igen Per-

manganatlösung auf Sättigung geprüft. Entfärbung trat nicht ein.

Nun wurde ausgeäthert, der Ätherauszug mit geschmolzener Pottasche getrocknet und darauf der Äther abdestilliert.

Das so erhaltene Keton wurde über das Semikarbazon gereinigt, welches nach kurzem Durchschütteln mit Semikarbazidchlorhydrat in essigsaurer Lösung entstand. Aus dem Semikarbazon, welches nicht einheitlich zu sein scheint, und von dem der gut kristallisierte Anteil bei 197 bis 199° schmolz, wurde nun durch Erwärmung mit verdünnter Schwefelsäure das Keton regeneriert.

Das nun ganz reine Dihydrokampferphoron zeigte folgende Eigenschaften:

$$\left.\begin{array}{lll} Kp & = & 183—185° \\ D & = & 0{,}8880 \\ \alpha & = & 47° \\ n_D & = & 1{,}4400 \end{array}\right\} \; 21°$$

0,1243 g gaben 0,3500 g CO_2 und 0,1260 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{16}O$	Gefunden
C	77,07%	76,80%
H	11,51%	11,34%

Etwa 2 ccm Dihydrokampferphoron wurden in alkoholischer Lösung (8—10%ig) auf optische Aktivität untersucht. Diese war nicht vorhanden.

Diese Beobachtungen geben den Beweis, daß Dihydrokampferphoron gleich Dihydropulegenon ist.

Dihydrokampferphoronoxim.

2,5 g Keton wurden in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst und die Lösung unter Umschütteln mit einer heißen Lösung von 2,5 g Hydorxylaminchlorhydrat in 2,8 ccm Wasser versetzt. In die warme Flüssigkeit wurde dann sofort eine ebenfalls warme Lösung von 2,5 g Ätzkali in 2 ccm Wasser gegossen und das ausgeschiedene Kochsalz abfiltriert. Nach 4- bis 5stündigem Kochen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler wurde der Methylalkohol abdestilliert und der Rückstand auf Eis gegossen.

Da das Oxim nicht fest zu werden schien, wurde mit Wasserdampf destilliert, das Öl ausgeäthert, getrocknet, der Äther abdestilliert und der Körper im Eikolben bei gutem Vakuum destilliert. Auch hiernach erstarrte das Oxim selbst in der Kältemischung nicht. Es wurde nun mit einer Spur des von Ritter dargestellten analogen Oxims geimpft, worauf ein Teil fest wurde.

Anmerkung.

„Ritter hat dieses Oxim erhalten durch Reduktion des gesättigten Ketons mit Zinkstaub und Eisessig, Reinigung des gesättigten über das Semikarbazon und Oximierung des regenerierten Ketons.

Der Schmelzpunkt des Semikarbazons von dem gesättigten Keton, erhalten aus dem ungesättigten durch Reduktion nach Skita stimmt mit dem von Ritter dargestellten analogen Semikarbazon genau überein. Das Semikarbazon desselben schmolz bei 170°. Durch fraktioniertes Umkristallisieren aus Alkohol erhielt er ein zweites Semikarbazon vom Schmelzpunkt 197 bis 198°. Das Semikarbazon des nach Skita reduzierten Ketons schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 171°."

Es liegt also ein Gemisch vor von flüssigem und kristallinischem Oxim, das man nicht wird trennen können.

da die Verluste bei den Operationen zu groß sein würden.

Das feste Oxim schmilzt nach dem Umkristallisieren aus verdünnten Methylalkohol bei 66 bis 77 °.

Base $C_9H_{17}NH_2$.

Das Oxim wurde in absolut alkoholischer Lösung mit Natrium reduziert. Auf 10 g Oxim wurde die dreifache theoretische Menge Natrium (= 25 g) und 300 g absoluter Alkohol verwendet. Das gebildete Amin wurde mit Wasserdampf destilliert und in einer Vorlage mit Salzsäure aufgefangen. Bei der Destillation ging zunächst Alkohol, danach Amin mit wenig Wasser und zum Schluß unverändert gebliebenes Keton über.

Um das Amin von dem Keton zu trennen, wurde das Destillat mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abgehoben und das salzsaure Destillat zur Trockene eingedampft. Der Abdampfrückstand wurde mit überschüssiger Natronlauge versetzt und unter Abschluß von Kohlensäure mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat schüttelt man mit Äther aus, trocknet mit Kalilauge und verdampft den Äther.

Aus der Base sollten Derivate dargestellt und analysiert werden, was auch leider infolge Kriegsausbruchs unterbleiben mußte.

Alkohol $C_{10}H_{20}O$.

8 g Dihydrokampferphoron, das über geschmolzener Pottasche gut getrocknet war, wurden in wenig trockenem Äther gelöst, dazu 2,2 g Magnesiumspähne gegeben und zu dem Reaktionsgemisch allmählich 12 g trocknes Jodmethyl zugetropft. Sollte die Reaktion zu stürmisch einsetzen, so kühlt man mit Eis.

Nach beendeter Reaktion wurde die Organo-Magnesiumverbindung mit etwas Eiswasser zerlegt und der entstandene Alkohol mit Wasserdampf überdestilliert. Die ätherische Lösung desselben wurde im Scheidetrichter abgehoben, mit geschmolzener Pottasche getrocknet und nach Verdampfen des Äthers der Alkohol im Fraktionierkolben destilliert. Er ging bei 196 bis 199° über. Ausbeute 65% der Theorie.

Versuche, ihn fest zu bekommen mit einer Kältemischung oder mit fester Kohlensäure und Äther, verliefen ergebnislos.

Der Umstand, daß er mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure einen dickflüssigen roten Chromsäureester bildet, spricht dafür, daß derselbe, wie zu erwarten war, tertiär ist.

Die Analyse ergab:

	C	H
Theorie	76,91%	12,83%
Gefunden	76,82%	12,68%
	76,79%	12,75%

Homologes-Pulegen

(1,2,-Dimethyl-3-isopropylcyklopenten).

Aus 5 g Alkohol wurde Wasser abgespalten, und zwar zunächst durch $^1/_2$—1stündiges Kochen mit Schwefelsäure (1 : 3) am Rückenflußkühler. Darauf wurde mit Wasserdampf destilliert, der Kohlenwasserstoff abgehoben, über Natrium getrocknet und über Natrium destilliert. Der Kohlenwasserstoff siedete konstant bei 162 bis 163 °.

Außerdem wurden 2,5 g Alkohol $C_{10}H_{20}O$ in einem Bombenrohr mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure eine Stunde lang auf 110 ° erhitzt. Der Inhalt des Rohres wurde in einen Kolben gespült und der gebildete Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf bei sehr guter Kühlung übergeblasen. In einem kleinen Scheidetrichter wurde derselbe abgehoben, über Natrium getrocknet und über Natrium destilliert.

Der Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs lag bei 163 bis 165 °.

Die Analyse ergab:

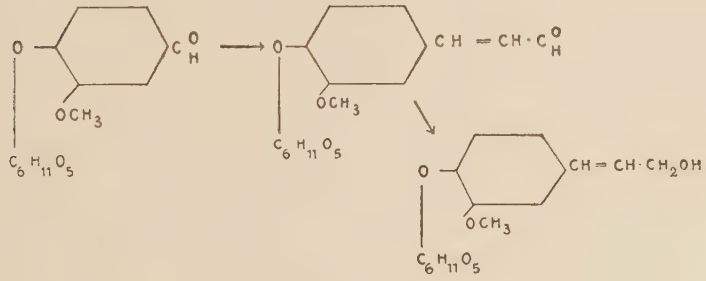
	C	H
Theorie	88,89 %	13,44 %
Gefunden	88,60 %	13,21 %
	88,79 %	13,43 %

In der üblichen Weise wurde das Nitrosochlorid aus dem Kohlenwasserstoff mit Äthylnitrit bereitet. Dasselbe blieb ölig, war blau gefärbt und konnte auch nach dem Abheben — mit Methylalkohol gemischt — und Abkühlen nicht fest erhalten werden. Das Verhalten entspricht dem, was von einem Kohlenwasserstoff mit ditertiärer Bindung zu erwarten war. —

6. Synthese der Glukoferulasäure.

Tiemann versuchte 1885[1]) durch Kondensation des Glukovanillins, das er durch Abbau des Koniferins erhalten hatte[2]), mit Acetaldehyd Glukoferulaaldehyd zu erhalten.

Aus diesem wollte er durch Reduktion den Alkohol darstellen und damit eine teilweise Synthese des Koniferins verwirklichen.



Er nahm die Kondensation des Glukovanillins mit Acetaldehyd in wässeriger, schwach alkalischer Lösung vor.

Wegen des Auftretens von komplizierteren Kondensationsprodukten konnte er jedoch nur unter Einhaltung einer peinlich zu befolgenden Vorschrift zu einem einigermaßen befriedigenden Ergebnis gelangen. Die Reduktion des Aldehyds zum Alkohol führte er mit Natriumamalgam aus. Er erhielt dabei ein Produkt, welches auch nach monatelangem Stehen nur in geringen Mengen kristallisierte und infolgedessen nicht analysiert werden konnte.

1) Berichte 18, (2) (1885); Seite 3481.
2) Berichte 18, (1) (1885); Seite 1595.

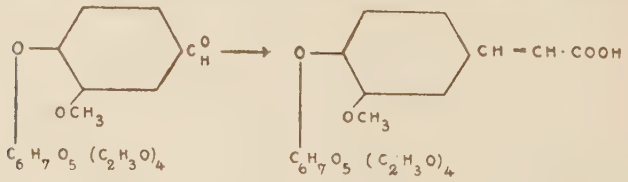
Mit dem erhaltenen Produkt nahm er einige dem Koniferin charakteristische Reaktion vor und fand, daß dasselbe nicht mit ihm identisch sei.

Inzwischen ist das Glukovanillin von E. Fischer und K. Raske[1]) synthetisiert und dadurch auch leicht zugänglich gemacht worden. Ich habe deshalb versucht, obigen Aldehyd in besserer Ausbeute zu gewinnen, um die Reduktion unter günstigeren Bedingungen zu wiederholen. Zu diesem Zwecke wurde die Kondensation von Glukovanillin unter Ausschluß von Feuchtigkeit in Pyridin- und Piperidinlösungen mit Acetaldehyd vorgenommen. Hierbei konnte auch bei Gegenwart von Chlorzink als wasserentziehendes Mittel kein Kondensationsprodukt erhalten werden.

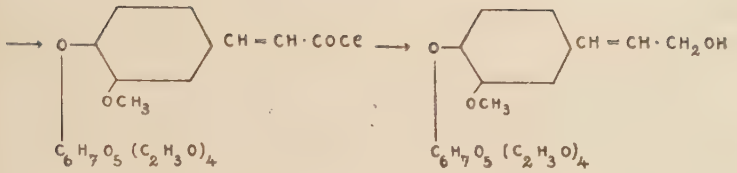
Außerdem wurde eine Lösung von Tetraacetyl-glukovanillin in trocknem Pyridin mit etwas mehr als 1 Mol. Acetaldehyd versetzt und im Bombenrohr eine Woche lang bei 30° aufbewahrt. Der Acetaldehyd war jedoch mit dem Tetraacetyl-glukovanillin nicht in Reaktion getreten.

Da auch diese modifizierten Methoden erfolglos blieben, mußte ein völlig neuer Weg eingeschlagen werden. Erfolg versprach die Anwendung der Perkinschen Reaktion auf Tetraacetyl-glukovanillin.

Man konnte vielleicht hoffen, auf diesem Wege die Tetraacetyl-glukoferulasäure zu erhalten und von derselben über das Säurechlorid zum Alkohol zu gelangen.



1) Berichte 42, Seite 1465.



Dargestellt wurden die Tetraacetyl-glukoferulasäure, das Chlorid derselben und die Glukoferulasäure.

Leider konnte, da meine Einberufung ins Feld wieder bevorsteht, die Reduktion des Chlorids vor der Hand nicht zu Ende geführt werden.

Tetraacetyl-glukoferulasäure.

$$\left(C_6H_3\begin{matrix}OCH_3\\CH = CH \cdot COOH\end{matrix}\right) \cdot O \cdot C_6H_7O_5\,(C_2H_3O)_4$$

Eine Lösung von 10 g trocknem Tetraacetyl-glukovanillin in 25 ccm Eisessig wird mit 2,5 g wasserfreiem Natriumacetat versetzt und in einem Ölbade 15 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt.

Nach Beendigung der Reaktion erstarrt das Ganze zu einer braunen Masse, die zur Zerstörung der Anhydride mit etwa der fünffachen Menge Wasser 24 Stunden geschüttelt wird. Hierauf wird dieselbe abgesaugt, abgepreßt und in wenig warmen Aceton aufgenommen. Diese Lösung wird mit einer gesättigten Natriumbikarbonatlösung alkalisch gemacht und mit etwas Wasser versetzt. Ungelöste Reste lassen sich durch Ausäthern entfernen.

Aus der alkalischen Lösung wird die entstandene Säure nun durch verdünnte Salzsäure ausgefällt. Die Säure darf nur wenige Minuten mit dem überschüssigen

Bikarbonat in Lösung bleiben, damit nicht Zersetzung eintritt.

Die mit verdünnter Salzsäure aus der Bikarbonatlösung ausgefällte Säure wird abgesaugt, abgepreßt und aus 95%igem Alkohol umkristallisiert. Dabei fällt sie in langen kleinen Nädelchen aus.

Ausbeute 3,3 g, gleich 30% der Theorie.

Zur Analyse wurde bei 78° unter 15 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1638 g gaben 0,3292 g CO_2 und 0,0778 g H_2O,

	berechnet für $C_{24}H_{28}O_{13}$ (524)	gef.
C	54,96	54,81
H	5,38	5,31

Zur optischen Untersuchung diente die Lösung in Aceton.

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{-1{,}76 \times 3{,}8692}{1 \times 0{,}8063 \times 0{,}2089} = -40{,}43°.$$

Eine weitere Bestimmung mit anderem Präparat ergab —39,92°.

Die Säure fängt bei 187° an zu sintern und schmilzt bei 194° (unkorr.).

Sie löst sich leicht in kaltem Chloroform und Essigäther, ziemlich leicht in warmem Benzol. Aus der konzentrierten Lösung in Chloroform scheidet sie sich nach Zusatz von Äther in schönen Kristallen ab. In Methylalkohol ist sie in der Wärme leicht löslich, beim starken Abkühlen und Reiben mit dem Glasstab tritt Kristallisation ein von mikroskopisch feinen Nädelchen, die vielfach zentrisch verwachsen sind.

Glukoferulasäure.

$$\left(C_6H_3\begin{matrix}OCH_3\\ CH=CH\cdot COOH\end{matrix}\right)\cdot O\cdot C_6H_{11}O_5$$

1 g Tetraacetyl-glukoferulasäure wird in eine Lösung von 2,5 g reinem kristallisierten Bariumhydroxyd in 20 ccm Wasser eingetragen und die klare schwachgelblich gefärbte Flüssigkeit in einer Porzellanflasche unter Ausschluß von Kohlensäure 24 Stunden aufbewahrt. Dann wird Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet, auf 50° erwärmt, der kohlensaure Baryt abfiltriert und mit etwas Wasser nachgewaschen.

Das Filtrat enthält überschüssigen Baryt; er wird in der üblichen Weise mit Schwefelsäure genau ausgefällt, wobei ein Überschuß von Säure zu vermeiden ist. Nachdem wiederum auf 50° erwärmt ist, läßt sich das Bariumsulfat gut abfiltrieren. Das klare Filtrat wird unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft.

Alle diese Operationen müssen in Gefäßen aus Porzellan oder Jenaer Geräteglas ausgeführt werden.

Der feste Rückstand wird in wenig Wasser gelöst. Beim Verdunsten desselben bleibt das Glukosid kristallinisch zurück.

Ausbeute 0,61 g, gleich 90% der Theorie.

Zur Analyse wurde 2 Stunden bei 78° unter 11 bis 13 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,143 g gaben 0,2826 g CO_2 und 0,0710 g H_2O,

	berechnet für $C_{16}H_{20}O$ (356,16)	gef.
C	53,91	53,78
H	5,66	5,54

Zur optischen Untersuchung diente die Lösung des Glukosids in Aceton.

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{-2{,}14 \times 3{,}5469}{1 \times 0{,}8031 \times 0{,}1996} = -47{,}35^\circ$$

Eine weitere Bestimmung ergab: $-46{,}79^\circ$.

Das Glukosid schmilzt bei 224° (unkorr.), nachdem schon bei 218° Sinterung eingetreten war.

In heißem Wasser ist es außerordentlich leicht löslich, kristallisiert aber beim Abkühlen verhältnismäßig leicht in langen feinen Nadeln. In Essigäther und in absolutem Alkohol ist es auch in der Hitze schwer löslich.

Tetraacetyl-glukoferulasäurechlorid.

$$\left(C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\CH=CH\cdot COCl\end{cases}\right)\cdot O\cdot C_6H_7O_5(C_2H_3O)_4$$

Vermischt man 2 g reine im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknete Tetraacetyl-glukoferulasäure mit 1 g frischem Phosphorpentachlorid, in einem Fraktionierkölbchen und fügt 15 ccm trockenes Chloroform zu, so tritt bald Reaktion ein.

Durch Erwärmen auf dem Wasserbade geht die Säure völlig in Lösung, während etwas Phosphorpentachlorid unverbraucht bleibt. Man verdampft das Phosphoroxychlorid unter geringem Druck schließlich aus einem Bade von etwa 50—60° und löst den Rückstand in wenig heißem Chloroform. Aus der durch Glaswolle vom unverbrauchten Phosphorpentachlorid abfiltrierten Lösung läßt sich beim Versetzen mit trocknem Petroläther das Chlorid ausfällen. Dasselbe wird abgesaugt, mit trocknem Petroläther nachgewaschen und aus trocknem Ligroin unkristallisiert.

Ausbeute 1,66 g, gleich 80% der Theorie.

Zur Analyse wird die aus Ligroin unkristallisierte Substanz bei 300 Atmosphären abgepreßt, pulverisiert und

im Vokuumexikator bei Zimmertemperatur über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,2173 g gaben 0,0567 g AgCl,

	berechnet für $C_{24}H_{27}O_{12}Cl$ (542,68)	gef.
Cl	6,53	6,46

Das reine Chlorid schmilzt bei 148 bis 150° (unkorr.); dasselbe ist leicht löslich in Benzol und leicht löslich in Chloroform, woraus es sich mit Petroläther wieder ausfällen läßt.

Aus Ligroin läßt es sich umkristallisieren und fällt dabei in kleinen würfelähnlichen Kristallen aus.

Lebenslauf.

Ich wurde geboren am 18. 4. 92 als Sohn des Fabrikdirektors Karl Kirberger und dessen Ehefrau Ida, geborene Heyer, zu Zilly, Kreis Halberstadt.

Von meinem 6. Lebensjahre an besuchte ich die Volksschule in Oker, dem damaligen Wohnsitze meiner Eltern, und siedelte im 9. Lebensjahr in die Septima des Realgymnasiums zu Goslar über.

Mit dem 18. Lebensjahr unterzog ich mich dortselbst der Maturitätsprüfung und bezog sodann die Universität Bonn, um Chemie zu studieren.

Vom dritten Semester ab studierte ich an der Universität Göttingen, an der ich in meinem fünften Semester das anorganische und in meinem sechsten Semester das organische Verbandsexamen bestand.

Seitdem arbeitete ich bis zum Kriegsausbruch an meiner Doktorarbeit, bei Professor Wallach, die ich noch nicht ganz vollendet hatte, als ich am 22. August 1914 als Kriegsfreiwilliger zu den Fahnen geeilt war.

Am 1. November 1914 rückte ich ins Feld nach Rußland, erkrankte am 20. Juni 1915 im Felde und kam ins Lazarett.

Nach meiner Genesung kam ich im September 1915 zum zweiten Male ins Feld auf den serbischen Kriegs-

schauplatz, erkrankte im April 1916 abermals und wurde nach meiner Wiederherstellung von meinem Truppenteil zum Königl. Militärversuchsamt nach Berlin kommandiert, an dem ich noch heute als Chemiker dem Vaterlande Dienste leiste.

In Berlin hatte ich Gelegenheit, meine Doktorarbeit unter Exzellenz Fischers Leitung zu vollenden.

Ich habe die Vorlesungen und Praktika folgender Herren besucht:

In Bonn: Anschütz, Rimbach, Kayser, London.

In Göttingen: Wallach, Borsche, Kötz, Riecke, Bestelmeyer, Koch, Runge, Landau, Kourant, von Carman, Müller.

In Berlin: E. Fischer, Wichelhaus.